

**FORMING METHOD FOR SILICON NITRIDE FILM**

Publication number: JP54123599 (A)  
Publication date: 1979-09-25  
Inventor(s): SHIBAGAKI MASAHIRO; YAMAZAKI TAKASHI; HORIIKE YASUHIRO  
Applicant(s): TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO  
Classification:  
- International: C01B21/068; C23C16/34; C01B21/00; C23C16/34; (IPC1-7): C01B21/06  
- European: C23C16/34C  
Application number: JP19780030728 19780317  
Priority number(s): JP19780030728 19780317

**Abstract of JP 54123599 (A)**

PURPOSE: To form the title film with stable characteristics in a good mass production system by introducing oxygen gas introduced in a plasma generation chamber and SiH<sub>4</sub> gas into a spherical silicon nitride film deposition chamber so that the concn. of SiH<sub>4</sub> becomes above a specific value after which they are reacted and deposited on a product to be treated. CONSTITUTION:N<sub>2</sub> gas is supplied to inlet 2 of plasma generation chamber 4 consisting of waveguide 1 receiving microwave electric power and quartz glass discharge tube 3 piercing through waveguide 1 and having Inlet 2 to activate the N<sub>2</sub> gas in tube 3. The activated N<sub>2</sub> gas is introduced into spherical silicon nitride film deposition chamber 6 through branched pipe 5, and at the same time, SiH<sub>4</sub> gas diluted with Ar gas, etc. is supplied from SiH<sub>4</sub> introduction pipe 7 so that the concn. of SiH<sub>4</sub> gas becomes above 3 mol% in chamber 6. After regulating the partial press. of each gas by suction from exhaust pipe 8, the gases are reacted to deposit a silicon nitride film on Si wafer 9 heated to below 350 deg.C.

.....  
Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

## ⑫公開特許公報(A)

昭54-123599

⑬Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 01 B 21/06識別記号  
1 0 4      15 M 1府内整理番号  
7508-4G⑭公開 昭和54年(1979)9月25日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

## ⑯シリコン塗化膜の形成方法

⑰特 願 昭53-30728

⑮發明者 堀池靖浩

⑯出 願 昭53(1978)3月17日

川崎市幸区小向東芝町1番地

⑰發明者 柴垣正弘

東京芝浦電気株式会社総合研究所内

川崎市幸区小向東芝町1番地

⑯出 願人 東京芝浦電気株式会社

東京芝浦電気株式会社総合研究所内

川崎市幸区堀川町72番地

同

山崎隆

⑯代 理 人 弁理士 鈴江武彦 外2名

川崎市幸区小向東芝町1番地

## 明細書

## 1. 考察の名称

## シリコン塗化膜の形成方法

## 2.特許請求の範囲

予めプラズマ発生室で窒素ガスを活性化させ、活性窒素ガスとした後、この活性窒素ガスとモノシランガスを加熱されたシリコン塗化膜基板室に於モノシリカスの蒸度が3モル%以上となるように導入し、各ガスを反応させて該基板室内の被処理物上にシリコン塗化膜を堆積せしめることが特徴とするシリコン塗化膜の形成方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明はシリコン塗化膜の形成方法の改良に関するものである。

周知の如く、シリコン塗化膜はアルカリイオン、水に対して優れた耐性を示すこと、耐酸性が良好なこと、絶縁性が高いこと等の様々な特徴を有するため、近年、半導体製造工場に多用されている。

ところで、従来、シリコン塗化膜を形成する

には、モノシリラン( $\text{SiH}_4$ )とアンモニア( $\text{NH}_3$ )を700°C以上で熱分解反応させ、その反応物を被処理物(たとえばシリコンウエハー)上に気相成長させる方法が採用されている。この場合、該気相成長は通常、大気圧下で行なわれるが、シリコン塗化膜の均一性を高める観点から、1.0~1.0~0.0 Torrの減圧下で行なわれる傾向にある。しかしながら、この方法にあつては、モノシリランとアンモニアとを熱分解反応させるには700°C以上に加热しなければならず、シリコンウエハーの熱劣化を招き、とりわけシリコン塗化膜をアルミニウム配線後の半導体電子の保護膜として用いる場合、該アルミニウム配線部がシリコン塗化膜の形成に際しての高温加熱(700°C以上)により溶融して配線亂れを招く欠点がある。

このようなことから、最近、専用放電室によるプラズマ発生室でモノシリランとアンモニア又は窒素を解離活性化させ、それらの化学的活性性を利用して低温(350°C以下)でシリコン塗化膜を形成する、いわゆるプラズマCVD法が提案さ

れている。この方法によればアルミニウム配線後の半導体素子に該配線部の熱劣化を招くことなく保護膜としてのシリコン塗化膜を形成できるものの、次のような種々の欠点を有し実用的ではない。

(1) 形成されたシリコン塗化膜はモノシランやアンモニアの解離状態に強く依存し、化学量論比からはずれると、一般的にはシリコン量が多くなるため、電気的性質（たとえば誘電率等）が変動し易い。

(2) プラズマ発生室の荷電粒子の影響により半導体素子が電気的に損傷し、その結果、シリコン塗化膜形成後に半導体素子を熱処理（アニール処理）する必要がある。

(3) シリコン塗化膜の均一厚さはプラズマの密度分布に依存するため、広範囲にわたる一様なプラズマ密度分布を必要とするが、プラズマ密度分布を一様にすることは装置設計上の困難さを伴う。

#### (4) プラズマ発生室内でシリコン塗化膜の形

3

化膜を量産よく形成でき、しかも該シリコン塗化膜の膜厚を簡単に制御し得る方法を見い出した。

すなわち、本発明の方法は予めプラズマ発生室で錫素ガスを活性化させ活性錫素ガスとした後、この活性錫素ガスとモノシランガスを加熱されたシリコン塗化膜堆積室に該モノシランガスの濃度が3モル以上となるように導入し、各ガスを反応させて該堆積室内の被処理物上にシリコン塗化膜を堆積せしめることを特徴とするものである。

本発明におけるプラズマ発生室のプラズマ発生手段としては、高周波放電、マイクロ波放電が採用し得るが、とくにマイクロ波放電は安定したプラズマの発生を行え、しかも誘電近傍の測定器に影響を及ぼさないため有益である。

本発明においてシリコン塗化膜堆積室に導入するモノシランガスの濃度を上記範囲に限定した理由はその濃度を3モル未満にすると、形成されたシリコン塗化膜が化学量論比よりはず

成を行なうため、シリコン塗化膜の生長過程が観察できず、その結果該膜厚のコントロールが困難となる。

(5) プラズマ発生室内でモノシランとアンモニア（又は塩酸）の活性化、それらの反応とを同時に行なう、つまりバッチ式で行なうため、多段のシリコン塗化膜の形成に適さず、仮に多段のシリコン塗化膜を形成しようとするとプラズマ発生室を大規模化する必要がある。

これに対し、本発明者は上記種々の欠点を解消するために既往研究を重ねた結果、堆積を活性化するプラズマ発生室と、この活性錫素ガスとモノシランガスとを反応させるプラズマ励起電界が存在しないシリコン塗化膜堆積室とに分離し、かつ該堆積室内に導入されるモノシラン量を規制することによって、各カスを低温（350°C以下）で反応できることは勿論、荷電粒子による半導体素子の損傷を招くことなく、均一厚さで化学量論比（N<sub>2</sub>原子量/Si原子量=1.33）に近似し、安定した諸特性を有するシリコン塗

4

れてシリコンが多量含有するものとかり電気的特性の低下を招くからである。なお、モノシランガスを希釈するにあたつては、たとえばアルゴンガス、ヘリウムガス、キセノンガス、クリプトンガス、水素ガス、或いは混和ガス等の希釈ガスが使用される。

本発明に使用される被処理物としては、たとえばシリコンウエハー、シリコンウエハーに種々の処理を施した後アルミニウム配線を施した半導体素子等を挙げることができる。

次に、本発明の実施例を図面を参照して説明する。

#### 実施例

まず、図に示す如くマイクロ波電力が供給される導波管1と、この導波管1に貫通し、かつ一端に導入口2を有する石英ガラス製放電管管3とからなるプラズマ発生室4の導入口2に、活性錫素ガスを供給し、導波管1に680Wのマイクロ波電力を供給して放電管3内で錫素ガスを活性化する。つづいて、この活性錫素ガスを放電

管3の他端に連結した分岐導入管5を介して球状のシリコン塗化膜堆積室6に導入すると同時に、該堆積室6の頂部に連結したモノシラン導入管7からアルゴンガスで希釈されたモノシリガスを、該堆積室6内の試底が1モルダ、2モルダ、3モルダ、10モルダ及び50モルダとなるように供給し、かつ堆積室6底部の排出管8から吸引してモノシリガスの分圧

( $P_{\text{SiH}_4}$ )を0.15 Torr、窒素ガス分圧( $P_{\text{N}_2}$ )を0.75 Torrとして各ガスを反応させ、堆積室6内に配備され、かつ350°Cに加熱されたシリコンウエーハ上に5種のシリコン塗化膜を堆積させた。

しかし、得られた5種のシリコン塗化膜の組成比( $\text{N}_2$ 原子量/Si原子量)を調べたところ、モノシリガス濃度が1モルダの場合は0.55、同濃度が2モルダの場合は1.0と化学量論比(1.33)よりシリコン量が多いのに対し、モノシリガス濃度が3モルダ、10モルダ、50モルダの場合(本発明方法)は、いずれも

7

形成装置の一形態を示す部分断面図である。

1…導波管、3…反応管、4…プラズマ発生室、6…シリコン塗化膜堆積室、9…シリコンウエーハ。

1.33付近の値となり化学量論比に近似していることがわかつた。

また、モノシリガス濃度を3モルダ、10モルダ、50モルダにすることにより得られた3種のシリコン塗化膜の結晶性を調べたところ、いずれもアルカリイオン、水に対して優れた阻止能力を有し、耐酸化性、絶縁性も優れていることがわかつた。

以上詳述した如く、本発明によれば原料ガスを低温(350°C以下)で反応できることは勿論、荷電粒子による半導体素子の損傷を招くことなく、均一厚さで化学量論比( $\text{N}_2$ 原子量/Si原子量=1.33)に近似し、安定した結晶性を有するシリコン塗化膜を保護性よく形成でき、しかも該シリコン塗化膜の膜厚を簡単に制御でき、もつてシリコンウエーハの保護膜形成、AL配線後の半導体素子の保護膜形成などに有効に利用できる等価な効果を有する。

#### 4. 図面の簡単な説明

図は本発明方法に用いられるシリコン塗化膜

8

出願人代理人 博士 鈴江 武彦

